

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06289608 A**

(43) Date of publication of application: **18.10.94**

(51) Int. Cl

**G03F 7/023
G03F 7/028
G03F 7/033
G03F 7/039
H01L 21/027**

(21) Application number: **05097139**

(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(22) Date of filing: **30.03.93**

(72) Inventor: **OIE MASAYUKI
ABE NOBUNORI
TANAKA HIDEYUKI**

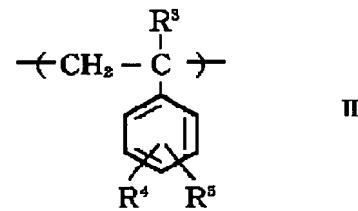
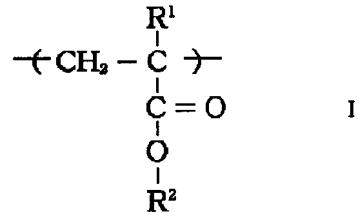
(54) RESIST COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a resist material excellent in resist properties such as sensitivity, resolution, etching resistance and preservable stability.

CONSTITUTION: This resist composition contains a copolymer (A) having a structural unit expressed by a formula I and formula II and a compound (B) capable of forming an acid by irradiating with activated light in the molecular chain. In the formula I, R¹ is hydrogen atom, 1-5C alkyl group or the like, R² is an organic group having tertiary carbon atom bonding to oxygen atom. In the formula II, R³ is hydrogen atom, 1-5C alkyl group, each of R⁴ and R⁵ is the same or different from each other and is hydrogen atom, hydroxide group, halogen atom, carboxyl group, 1-5C alkyl group or the like.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-289608

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 F 7/023
7/028
7/033
7/039

識別記号 庁内整理番号

5 0 1

5 0 1

F I

技術表示箇所

7352-4M H 0 1 L 21/ 30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-97139

(22)出願日

平成5年(1993)3月30日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 尾家 正行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 阿部 信紀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 田中 秀行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 レジスト組成物

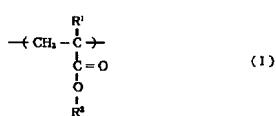
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性などのレジスト特性に優れたレジスト材料を提供すること。

【構成】 分子鎖中に、下記一般式(I)及び一般式(I I)で示される構造単位を有する共重合体(A)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)を含有することを特徴とするレジスト組成物。



(式中、R³は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、R⁴及びR⁵は、互いに同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～5のアルキル基等、である。)

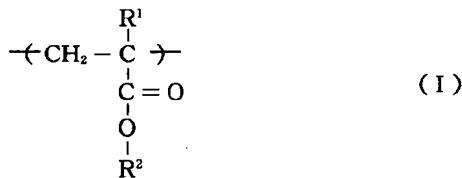


(式中、R¹は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基等、R²は、酸素原子に結合する3級の炭素原子を有する有機基である。)

【特許請求の範囲】

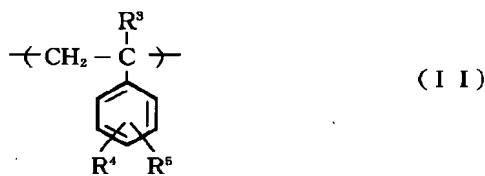
【請求項1】 分子鎖中に、下記一般式(I)及び一般式(II)で示される構造単位を有する共重合体(A)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化1】



(式中、R¹は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、R²は、酸素原子に結合する3級の炭素原子を有する有機基である。)

【化2】



(式中、R³は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、R⁴及びR⁵は、互いに同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12の置換アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12の置換アリール基、炭素数7～14のアラルキル基、または炭素数7～14の置換アラルキル基である。)

【請求項2】 さらに、アルカリ可溶性フェノール樹脂(C)を含有する請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)が、o-キノンジアジド化合物、スルホン酸誘導体、オニウム塩、及びハロゲン化有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1または2記載のレジスト組成物。

【請求項4】 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)が、o-キノンジアジド化合物、スルホン酸誘導体、オニウム塩、及びハロゲン化有機化合物からなる群より選ばれる2種以上の化合物である請求項3記載のレジスト組成物。

【請求項5】 アルカリ可溶性フェノール樹脂(C)が、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂である請求項2記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、紫外線、K r Fエキシマレーザー光などの照射によるパターン形成が可能なレジスト材料に関する。本発明のレジスト組成物は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

【0002】

【従来の技術】 レジストを用いて微細パターンを形成するには、一般に、基板上にレジストを含有する溶液を塗布し、乾燥させて感光膜を形成した後、活性光線を照射して潜像を形成する。次いで、それを現像してネガまたはポジの画像を形成する。レジストは、ポジ型とネガ型に大別され、ポジ型では、被照射部分が未照射部分に比べて現像液中の溶解性が増してポジ型像を与え、ネガ型では、逆に被照射部分の溶解性が減少してネガ型像を与える。

10 レジストを用いる微細加工により半導体を製造する場合、基板としてシリコンウエハを用い、その表面上に、上記リソグラフィー技術によって画像(パターン)を形成し、次いで、基板上に残ったレジストを保護膜として、エッティングを行った後、残存するレジストを除去する。

【0003】 近年、IC、LSI、さらにVLSIへと半導体素子の高集積化、高密度化、小型化に伴って、1 μm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線または可視光線を用いる従来のフォトリソグラフィー技術では、1 μm以下の微細パターンを精度良く形成することは、極めて困難であり、歩留りの低下も著しい。このため、光(波長350～450 nmの紫外線)を利用する従来のフォトリソグラフィーにかえて、解像度を高めるために、波長の短い30 遠紫外線、K r Fエキシマレーザー光(波長248 nmの光を出すクリプトンフルオライドレーザー)などを用いるリソグラフィー技術が研究されている。

【0004】 このリソグラフィー技術の中心となるレジスト材料には、多数の高度な特性が要求されているが、その中でも重要なものとして、感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性が挙げられる。しかし、従来開発されたレジスト材料は、これらの全ての性能を充分に満足するものではなく、性能の向上が強く望まれている。

40 【0005】 例えば、ポリメタクリル酸グリジルのようなネガ型レジストは、高感度ではあるが、解像度や耐ドライエッティング性が劣る。ポリメタクリル酸メチルのようなポジ型レジストは、解像度は良好であるが、感度や耐ドライエッティング性が劣る。また、波長350～450 nmの紫外線露光で用いられてきたノボラック系ポジ型フォトレジストを遠紫外線で露光すると、レジスト自体の光源に対する光吸収が大きすぎるために、良好な微細パターンの形成ができない。

【0006】 近年、酸触媒と化学增幅効果を利用したレジストの高感度化が注目され、例えば、(1)基材高分

子、(2)光酸発生剤(活性光線の照射により酸を生成する化合物)、及び(3)感酸物質(光によって生成した酸を触媒として反応し、基材高分子の溶解性などを変化させる物質)の3成分系からなる微細加工用レジストが開発されている。これは、光によって発生した酸を触媒として、感酸物質が反応し、基材高分子の溶解性が変化してポジ型またはネガ型レジストとなるものである。例えば、ノボラック樹脂、光酸発生剤及び溶解抑制剤からなるポジ型レジストが知られている(特開平3-107160号)。溶解抑制剤は、ノボラック樹脂に対して溶解抑制効果を持ち、かつ、酸によって反応し、溶解促進作用を示すものである。

【0007】また、基材高分子の溶解性を支配している官能基をブロックして不溶性にしておき、光によって生成する酸を触媒として、ブロックをはずして高分子基材の現像液に対する溶解性を復元するタイプのポジ型レジストも知られている。しかしながら、最近の高度な要求性能基準からみて、従来のレジストは、いまだ充分ではない。

【0008】ところで、最近、カルボン酸のt-ブチル・エステルまたはフェノールのt-ブチル・カルボナートよりなる酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基を有する重合体と、放射にさらされたときに酸を生じる光重合開始剤とを含むレジスト組成物が提案されている(特公平2-27660号)。このレジスト組成物により形成された被膜に、紫外線、電子ビームまたはX線を照射すると、被照射部分の重合体の酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基が劈開(cleave)されて、極性を有する反復的に存在する基が形成される。それによって、重合体被膜の露光領域及び未露光領域の溶解度特性に大きな変化が生じる。そして、露光領域がアルカリ現像剤または極性溶媒で処理されることにより選択的に除去され、一方、未露光領域は、無極性であるため、無極性溶媒で処理されることにより選択的に除去される。したがって、該レジスト組成物は、現像液を選択することにより、ポジ型またはネガ型として働く。該公報では、前記重合体としてポリ(t-ブチル・メタクリレート)などが具体的に提案されているが、耐ドライエッキング性が十分ではない。そこで、前記性能を満足する新規なレジストの開発が強く望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、解像度、耐エッキング性、及び保存安定性などのレジスト特性に優れたレジスト材料を提供することにある。また、本発明の目的は、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィーに適したレジスト材料を提供することにある。本発明の他の目的は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適なレジスト組成物を提供することにある。

【0010】本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために銳意研究した結果、側鎖に、酸素原子に結合した3級の炭素原子を持つ有機基を有する構造単位と、側鎖に芳香族環を有する構造単位とで構成される共重合体、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物とを組み合わせることにより、前記目的を達成できることを見出した。このレジスト組成物は、さらにアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有させてもよい。

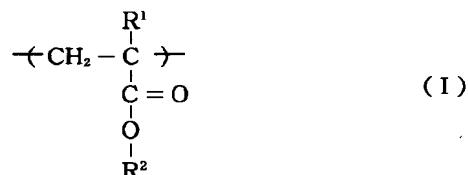
【0011】本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、分子鎖中に、下記一般式(I)及び一般式(II)で示される構造単位を有する共重合体(A)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)を含有することを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0013】

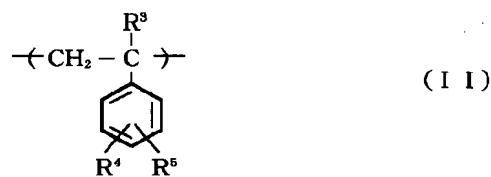
【化3】



(式中、R¹は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、R²は、酸素原子に結合する3級の炭素原子を有する有機基である。)

【0014】

【化4】



(式中、R³は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基であり、R⁴及びR⁵は、互いに同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の置換アルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12の置換アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12の置換アリール基、炭素数7～14のアラルキル基、または炭素数7～14の置換アラルキル基である。)また、本発明によれば、前記レジスト組成物に、さらにアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有せしめたレジスト組成物が提供される。

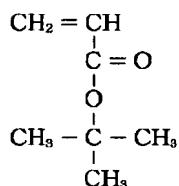
【0015】以下、本発明について詳述する。

(共重合体) 本発明において用いられる共重合体は、分

子鎖中に一般式(I)で示される構造単位と、一般式(I I)で示される構造単位を有する共重合体であれば、特に限定されるものではない。本発明において用いられる共重合体を得る方法としては、一般式(I)及び一般式(I I)の構造単位を与える各单量体を共重合させるか、あるいは高分子反応により、一般式(I)及び一般式(I I)の構造単位を有する共重合体を生成させる方法などが挙げられる。一般式(I)の構造単位を与える单量体の具体例としては、例えば、下記の化合物を挙げることができる。

【0016】

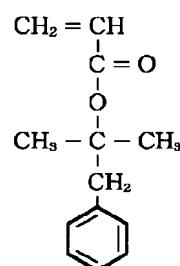
【化5】



10

【0020】

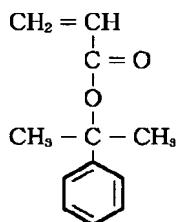
【化9】



(4)

【0017】

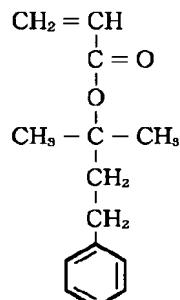
【化6】



20

【0021】

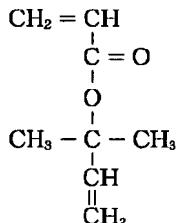
【化10】



(5)

【0018】

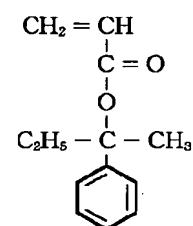
【化7】



30

【0022】

【化11】

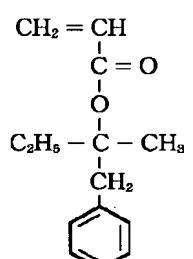


(6)

【0019】

【化8】

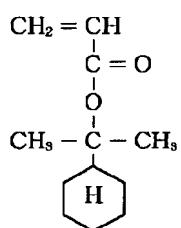
40



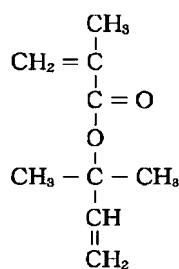
(7)

【0023】

【化12】



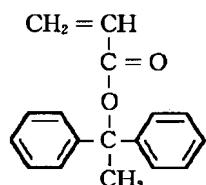
(8)



(12)

【0024】

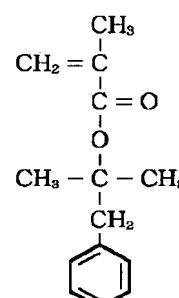
【化13】



(9)

【0028】

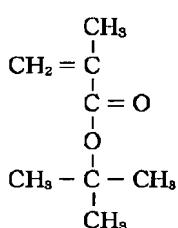
【化17】



(13)

【0025】

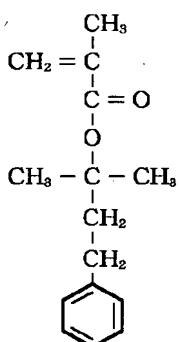
【化14】



(10)

【0029】

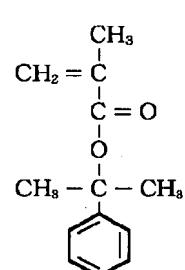
【化18】



(14)

【0026】

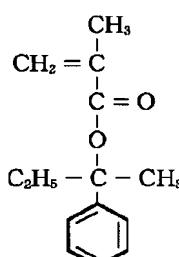
【化15】



(11)

【0030】

【化19】



(15)

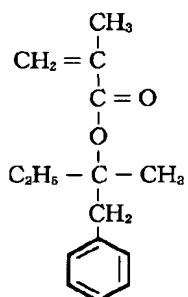
【0027】

【化16】

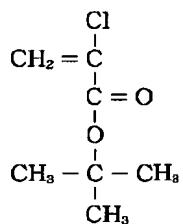
40

50 【0031】

【化20】



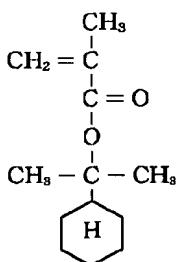
(16)



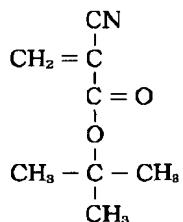
(20)

【0032】

【化21】



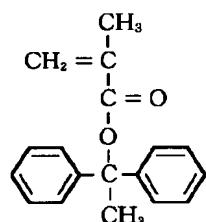
(17)



(21)

【0033】

【化22】



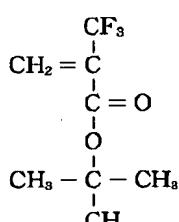
(18)

【0037】一般式(I)の構造単位を与える单量体の具体例としては、例えば、スチレン、4-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチレン、2-クロロスチレン、2, 3-ジクロロスチレン、4-ブロモスチレン、2-ブロモスチレン、4-ヨードスチレン、2-ヨードスチレン、4-カルボキシスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、2, 5-ジイソプロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-イソプロポキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-フェニルスチレン、4-ヒドロキシフェニルスチレン、4-クロロフェニルスチレン、4-ナフチルスチレン、4-フェニルメチルスチレン、4-フェニルエチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-2-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-4-メチルスチレン、 α -メチル-4-クロロスチレン、 α -トリフロロメチルスチレン、 α -トクリロメチルスチレン、 α -ブロモスチレン、 α -シアノスチレンなどが挙げられる。

【0038】本発明において用いられる共重合体は、上記の单量体と共に重合可能な他の单量体を、さらに共重合成分として含む共重合体であってもよい。他の单量体としては、共重合可能な单量体であれば、特に限定されるものではないが、具体例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸グリシジルなどのアクリル酸誘導体；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸グリシジルなどのメタクリル酸誘導体；アクリル酸アミド誘導体、メタクリ

【0034】

【化23】



(19)

【0035】

【化24】

ル酸アミド誘導体、マレイン酸誘導体、無水マレイン酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピリジン、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニカルバゾールなどが挙げられる。

【0039】上記他の共重合可能な単量体は、アルカリ現像性を損なわない範囲（通常は0～50モル%）で共重合することが可能である。本発明の共重合体は、ラジカル重合、イオン重合などの通常の重合方法によって得ることが可能であって、共重合体の重量平均分子量は1,000～1,000,000の範囲のものが好適である。また、構造単位（I）と構造単位（II）とのモル比は、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは30：70～70：30である。構造単位（I）の割合が小さ過ぎると、感度や解像度が低下し、逆に、構造単位（II）の割合が小さ過ぎると、耐ドライエッキング性が低下するので、いずれも好ましくない。

【0040】（アルカリ可溶性フェノール樹脂）本発明において用いられるアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロペニルフェノール系重合体、これらフェノール樹脂の水素添加反応生成物などが挙げられる。

【0041】フェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール等の一価のフェノール類；レゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ピロガロール等の多価のフェノール類；などが挙げられる。アルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらの縮合反応は、常法にしたがって行なうことができる。

【0042】ビニルフェノール系重合体は、ビニルフェノールの単独重合体、及びビニルフェノールと共に重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、及びこれらの誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0043】イソプロペニルフェノール系重合体は、イソプロペニルフェノールの単独重合体、及びイソプロペニルフェノールと共に重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、及びこれらの誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0044】これらのフェノール樹脂の水素添加反応は、任意の公知の方法によって実施することが可能であって、フェノール樹脂を有機溶剤に溶解し、均一系または不均一系の水素添加触媒の存在下、水素を導入することによって達成できる。これらのアルカリ可溶性フェノール樹脂は、それぞれ単独でも用いられるが、2種類以上を混合して用いてもよい。アルカリ可溶性フェノール樹脂（C）の添加量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部である。

【0045】本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、現像性、保存安定性、耐熱性などを改善するためには、例えば、スチレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができます。これらの任意成分の添加量は、共重合体（A）100重量部に対して、通常0～50重量部、好ましくは0～20重量部である。

【0046】（活性光線の照射により酸を生成可能な化合物）本発明において用いられる活性光線の照射により酸を生成可能な化合物（あるいは酸開裂可能な化合物：PAG）は、活性光線の照射によりブレーンステッド酸またはルイス酸を形成する物質であれば特に制限はなく、各種の公知化合物及び混合物が使用可能であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、o-キノンジアジド化合物、及びスルホン酸誘導体などが挙げられる。オニウム塩の具体例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩などが挙げられる。

【0047】ハロゲン化有機化合物は、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限はなく、各種の公知化合物が可能であって、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、その他のハロゲン含有環状化合物、スルフェニルハライド系化合物などの各種化合物が挙げられる。

【0048】さらに、ハロゲン化有機化合物として、トリス（2,3-ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（2,3-ジブロモ-3-クロロプロピル）ホスフェート、クロロテトラブロモブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリ

ルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビス(ブロモエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパンなどの含ハロゲン系難燃剤；ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ベンゼンベキサクロライド、ペンタクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、4,5,6,7-テトラクロロフサライド、1,1-ビス(4-クロロフェニール)エタノール、1,1-ビス(4-クロロフェニール)-2,2,2-トリクロロエタノール、エチル-4,4-ジクロロベンジレート、2,4,5,4'-テトラクロロジフェニルスルファイド、2,4,5,4'-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬なども挙げられる。

【0049】o-キノンジアジド化合物の具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、及びその他のナフトキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル；1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2,1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、及びその他のナフトキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0050】スルホン酸誘導体の具体例としては、スルホン酸エステル、スルホン酸アミド、スルホン酸イミドなどが挙げられる。これらの活性光線の照射により酸を生成可能な化合物は、単独でも2種以上を混合して用いてよい。

【0051】活性光線の照射により酸を生成可能な化合物の添加量は、前記共重合体(A)100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.2～20重量部である。この添加量が0.01重量部未満では、パターンの形成が事実上不可能となり、逆に、50重量部を越えると現像残が発生し易くなつて、レジスト

の性能上不都合である。

【0052】(レジスト組成物)本発明のレジスト組成物は、基板に塗布してレジスト膜を形成するために、通常、前記各成分を溶剤に溶解して用いる。溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロペントノン、シクロヘキサン、ブチロラクトンなどのケトン類；n-ブロピルアルコール、i-s-o-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのモノオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングルコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒；などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも2種類以上を混合して用いてよい。本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリエーション防止剤、可塑剤、ハレーション防止剤などの相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0053】本発明のレジスト組成物の現像液としては、通常、アルカリの水溶液を用いるが、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミン類；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコー

ルアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩；などが挙げられる。さらに、必要に応じて上記アルカリ水溶液に、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶剤、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤などを適量添加することができる。

【0054】本発明のレジスト組成物は、その溶剤溶液を用いてシリコンウエハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。塗布方法としては、特にスピンコーティングが賞用される。また、露光は、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、i線(365nm)などを光源として用いることにより、微細なパターンを形成することができる。露光後、熱処理(露光後ベーク)を行うと、反応が促進され、感度の向上と安定化が図れるた*

①化合物(10)とスチレンの共重合体

(Mw=50000、共重合モル比=5/5)

②ビスフェノールAの1,2-ナフトキノンジアジド-

4-スルホン酸エステル

③フッ素系界面活性剤

④プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

*め、好ましい。

【0055】本発明のレジスト組成物において、共重合体(A)は、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)に由来する酸の作用を受けて、被照射部分の溶解度が変化する。本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像液を用いることにより、ポジ型レジストとして作用する。

【0056】本発明のレジスト組成物は、前記構造単位(I)及び(I I)を有するため、感度や解像度に優れるのみならず、特に、耐ドライエッキング性が良好である。また、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(B)を併用すると、プロセス余裕度(プロセスラチチュード)が向上する。

【0057】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0058】【実施例1】

①化合物(10)とスチレンの共重合体	100部
(Mw=50000、共重合モル比=5/5)	
②ビスフェノールAの1,2-ナフトキノンジアジド-	10部
4-スルホン酸エステル	0.01部
③フッ素系界面活性剤	380部
④プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	

これらを混合して溶解し、孔径0.1μmのテトラフルオロエチレンフィルター(ミリポア社製テフロンフィルター)で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0059】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上スピナーで塗布した後、90℃で90秒間ベークし、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrFエキシマレーザーステップNSR1755EX8A(NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、110℃で60秒間露光後ベーク(PEB)を実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(濃度2.38%)で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。

【0060】感度を評価すると55mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると0.93μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35μmのパターンが解像していた。

【0061】パターンの形成されたウエハをドライエッ*

①実施例1の共重合体

②p-トルエンスルホン酸フェニル

③フッ素系界面活性剤

④プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

100部

7部

0.01部

360部

これらを混合して溶解し、0.1μmのテフロンフィルター(ミリポア社製)で濾過し、レジスト溶液を調製し

※チング装置(日電アネルバ社製、DEM451T)を用いて、パワー300W、圧力0.03Torr、ガスCF₄/H₂=30/10、周波数13.56MHzでエッティングしたところ、パターンのなかったところのみエッティングされていることが観察された。エッティング後のレジストパターンを観察すると、ほぼエッティング前の形状を維持していた。

【0062】【比較例1】実施例1の共重合体の代わりに特公平2-27660号に記されている樹脂ポリ(t-ブチルメタクリレート)(Mw=32000)を用いる以外は、実施例1と同様にレジスト溶液を調製した。このレジストを実施例1と同様の方法で感度を評価すると、56mJ/cm²であり、解像性を評価すると0.

40μmのパターンを解像していた。パターンの形成されたウエハを実施例1の条件でエッティングし、レジストパターンを観察すると、レジスト膜厚がエッティング前の約半分に減り、パターン幅も約4分の3に細くなっていた。

【0063】【実施例2】

た。

【0064】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、100°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrfエキシマレーザーステッパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、90°Cで60秒間露光後ベークを行った。次いで、テトラメチルアンモニ*

- ①実施例1の共重合体
- ②トリフェニルスルホニウムトリフレート
- ③フッ素系界面活性剤
- ④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0066】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrfエキシマレーザーステッパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、90°Cで60秒間※

- ①化合物(10)と4-ヒドロキシスチレンの共重合体
(Mw=6000、共重合モル比=4/6)
- ②ビスフェノールAの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル
- ③フッ素系界面活性剤
- ④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0068】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、80°Cで90秒間ベークし、厚さ0.7 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrfエキシマレーザーステッパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、110°Cで60秒間★

- ①実施例4の共重合体
- ②ビスフェノールAのベンゼンスルホン酸エステル
- ③フッ素系界面活性剤
- ④2-メトキシプロピオン酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0070】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハをKrfエキシマレーザーステッパNSR1755EX8A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、100°Cで60秒☆

- ①実施例4の共重合体

*ウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると40 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μmのパターンが解像していた。

【0065】[実施例3]

100部
3部
0.01部
330部

※露光後ベークを行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると7.0 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.40 μmのパターンが解像していた。

【0067】[実施例4]

100部
15部
0.01部
430部

★露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると40 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.62 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μmのパターンが解像していた。

【0069】[実施例5]

100部
5部
0.01部
330部

☆間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると30 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.92 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μmのパターンが解像していた。

【0071】[実施例6]

100部

19

②ビスフェノールPの1, 2-ナフトキノンジアジドー
4-スルホン酸エステル
③トリフェニルスルホニウムトリフレート
④フッ素系界面活性剤
⑤2-メトキシプロピオニ酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0072】上記レジスト溶液をシリコンウェハ上にスピナーで塗布した後、100°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウェハをKrFエキシマレーザーステップN S R 1 7 5 5 E X 8 A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、100°Cで60秒*

①実施例4の共重合体
②ビスフェノールPの1, 2-ナフトキノンジアジドー
4-スルホン酸エステル
③トリフェニルスルホニウムトリフレート
④フッ素系界面活性剤
⑤2-メトキシプロピオニ酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0074】上記レジスト溶液をシリコンウェハ上にスピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ベークし、厚さ0.7 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウェハをKrFエキシマレーザーステップN S R 1 7 5 5 E X 8 A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、110°Cで60秒*

①化合物(10)とイソプロペニルフェノールの共重合体
(Mw=10000、共重合モル比=5/5)
②ビスフェノールAのp-トルエンスルホン酸エステル
③フッ素系界面活性剤
④2-メトキシプロピオニ酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0076】上記レジスト溶液をシリコンウェハ上にスピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ベークし、厚さ0.7 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウェハをKrFエキシマレーザーステップN S R 1 7 5 5 E X 8 A (NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、100°Cで60秒★

①実施例8の共重合体
②トリフェニルスルホニウムトリフレート
③テトラブロモビスフェノールA
④フッ素系界面活性剤
⑤2-メトキシプロピオニ酸エチル

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製し

20

13部
2部
0.01部
330部

*間露光後ベークを行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると15 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.92 μmであった。パターンの形成されたウェハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μmのパターンが解像していた。

【0073】[実施例7]

100部
13部
2部
0.01部
430部

※間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると15 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.63 μmであった。パターンの形成されたウェハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.30 μmのパターンが解像していた。

【0075】[実施例8]

100部
7部
0.01部
430部

★間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると30 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.63 μmであった。パターンの形成されたウェハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μmのパターンが解像していた。

【0077】[実施例9]

100部
5部
10部
0.01部
330部

た。

【0078】上記レジスト溶液をシリコンウェハ上にス

ピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、90°Cで60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。*

①化合物(1)とスチレンの共重合体

(Mw=40000, 共重合モル比=5/5)

100部

②トリスフェノールPAのp-トルエンスルホン酸エステル

7部

③フッ素系界面活性剤

0.01部

④2-メトキシプロピオン酸エチル

350部

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0080】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、90°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、90°Cで60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テト※

①化合物(11)とビスフェノールの共重合体

(Mw=7000, 共重合モル比=4/6)

100部

②トリスフェノールPAのp-トルエンスルホン酸エステル

5部

③フッ素系界面活性剤

0.01部

④2-メトキシプロピオン酸エチル

350部

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0082】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、100°Cで60秒間露光後ベークを実施した。次いで、★

①化合物(11)とα-メチルスチレンの共重合体

(Mw=7000, 共重合モル比=5/5)

100部

②ビニルフェノールとメチルメタクリレートの共重合体

(Mw=8000, 共重合モル比=6/4)

50部

③トリフェニルスルホニウムトリフレート

5部

④フッ素系界面活性剤

0.01部

⑤2-メトキシプロピオン酸エチル

330部

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター（ミリポア社製）で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0084】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ベークし、厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウエハを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテスト用マスクを用いて露光し、

*感度を評価すると8mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μmのパターンが解像していた。

【0079】【実施例10】

22

※ラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると25mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.45 μmのパターンが解像していた。

【0081】【実施例11】

★テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると20mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.45 μmのパターンが解像していた。

【0083】【実施例12】

100部

50部

0.01部

330部

90°Cで60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると12mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計（テンコー社製、アルファステップ200）で測定すると0.93 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.50 μmのパターンが解像していた。

【0085】 [実施例13]

①化合物(10)とt-アブトキシスチレンの共重合体 (Mw=50000、共重合モル比=5/5)	100部
②ビスフェノールPの1, 2-ナフトキノンジアジドー 4-スルホン酸エステル	15部
③ベンゼンスルホン酸フェニルエステル	3部
④フッ素系界面活性剤	0.01部
⑤2-メトキシプロピオン酸エチル	430部

これらを混合して溶解し、0.1 μmのテフロンフィルター(ミリポア社製)で濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0086】上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110°Cで90秒間ペークし、厚さ0.7 μmのレジスト膜を形成した。このウエハをKrFエキシマレーザーステッパNSR1755EX8A(NA=0.45、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、100°Cで60秒間露光後ペークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°C、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると35mJ/cm²で*

*あり、パターンの膜厚を膜厚計(テンコー社製、アルファステップ200)で測定すると0.63 μmであった。パターンの形成されたウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μmのパターンが解像していた。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、感度、解像性、耐エッチング性、及び保存安定性などのレジスト特性に優れ、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィーに適したレジスト材料が提供される。本発明のレジスト組成物は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.5
H01L 21/027

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所